

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-050802

(43)Date of publication of application : 18.02.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/04
H01M 4/02
H01M 4/06
H01M 6/18
H01M 10/40

(21)Application number : 07-200625

(71)Applicant : JAPAN ENERGY CORP

(22)Date of filing : 07.08.1995

(72)Inventor : SAKAMOTO MASARU

(54) LITHIUM BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an economical and highly reliable lithium battery with simple structure by employing a composite electrode, which is produced by applying an electrolytic liquid containing a photopolymerizable monomer to a specified base film, penetrating the film with the electrolytic liquid, and hardening the monomer by light irradiation, for at least one of electrodes.

SOLUTION: A base film, for example, is produced by printing a mixture; which is produced by mixing acetylene black and polyethylene oxide with 4×10^6 average molecular weight with LiCoO_2 , adding an electrolytic liquid consisting of a mixed solvent of ethylene carbonate and propylene carbonate in equal volume and 1 mole/liter of LiPF_6 dissolved in the solvent and acetonitrile to the resultant mixture, and mixing the obtained mixture; to an Al electrode plate, drying and pressing the resultant electrode plate. A monomer solution is produced by mixing ethylene oxide acrylate having the specified formula and three functional groups with the electrolytic liquid and an initiator. The obtained liquid is applied to the base film and then ultraviolet rays are irradiated to the film by a high pressure mercury lamp in nitrogen atmosphere to give a composite positive pole electrode.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-50802

(43) 公開日 平成9年(1997)2月18日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/04		H 0 1 M	4/04 A
	4/02			4/02 B
	4/06			4/06 N
	6/18			6/18 E
	10/40			10/40 Z
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-200625

(22) 出願日 平成7年(1995)8月7日

(71) 出願人 000231109

株式会社ジャパンエナジー

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(72) 発明者 坂本 勝

埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式
会社ジャパンエナジー内

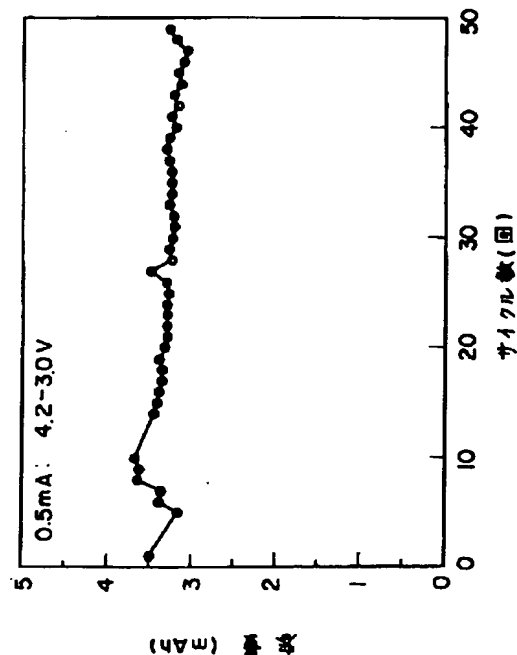
(74) 代理人 弁理士 渡辺 喜平 (外1名)

(54) 【発明の名称】 リチウム電池

(57) 【要約】

【課題】 簡易な構造で安価な、高信頼性のリチウム電池を提供する。

【解決手段】 正極、負極、および高分子固体電解質を備えたリチウム電池において、正極および負極の少なくとも一方が、ポリエチレンオキシド (PEO) および活物質を含むベースフィルムに、光重合性モノマーを含んだ電解液を塗布し含浸させた後、光を照射して、光重合性モノマーを重合させてなる複合電極であることを特徴とするリチウム電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極、および高分子固体電解質を備えたリチウム電池において、

正極および負極の少なくとも一方が、ポリエチレンオキシド（PEO）および活物質を含むベースフィルムに、光重合性モノマーを含んだ電解液を塗布し含浸させた後、光を照射して、光重合性モノマーを重合させてなる複合電極であることを特徴とするリチウム電池。

【請求項2】 前記ベースフィルムが、前記PEOおよび活物質に加えて、さらにリチウム塩および有機溶媒からなる電解液を含有するものであることを特徴とする請求項1記載のリチウム電池。

【請求項3】 前記光重合性モノマーが、エチレンオキシド鎖を有するポリエーテルのアクリレートまたはメタクリレートであることを特徴とする請求項1または2記載のリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム電池に関する。さらに詳しくは、携帯電話やビデオカメラ等の小型携帯用電子機器の電源として、また電気自動車や電力貯蔵用などの高性能電池として特に有効な、高信頼性のリチウム電池に関する。

【0002】

【従来の技術】電気機器の小型軽量化に伴い、そこで用いられる電源電池についてもその小型軽量化が強く求められている。その中で固体電解質を用いたリチウム電池は、その高い理論エネルギー密度、形状に対する自由度が高く、注目されている電池であるが、信頼性、コスト等の面において、必ずしも充分満足し得るものではないため、未だ実用化にまで至っていないのが現状である。

【0003】これまでに、高分子固体電解質としてはポリエチレンオキシド（PEO）及びその誘導体に電解液を加えた系が広く検討されてきた。しかし、導電率を上げるために可塑剤として電解液を加えたこれらの系は、ゲル状で流動性を持つため強度的に問題があった。それに対し近年になって、電解液に溶かしたエチレンオキシド鎖をもったモノマーを架橋して得られるタイプの高分子固体電解質は、比較的容易に固体状のものが作成可能で、その作成方法における自由度も高いため、それを用いたリチウム電池が幾つか検討されている。これらの高分子固体電解質を得るためのモノマー架橋方法には、加熱によるもの、電子線照射によるもの、および紫外線照射による方法が試みられている。加熱による方法は最も簡便な方法であるが、予め電解液を含んだ状態からの架橋硬化を行なう場合、電解液が一部または全て揮発してしまったり、加熱により組成物が反応してガスが発生する等の問題があった。また電子線架橋の場合は、電子線照射装置が大がかりで高価なものとなり、コスト的な問題があった。これらの点を考慮すると、紫外線照射によ

るものが、比較的簡便安価で信頼性の高い高分子固体電解質を得るために最適な方法と考えられる。

【0004】一方、リチウム電池については、リチウム金属負極の場合を除き、炭素材料を活物質とした負極、および、金属酸化物等を活物質とした正極のいずれの場合においても、電極層内部まで電解質を存在させることが、リチウムイオンの導電路を確保し分極を抑えるために必要である。そのため、電解液が電極層内部へ含浸する液体電解液を用いた電池と異なり、固体電解質を用いた電池では、予め電極作成時に電解質部分をも同時に作り込んだ複合電極とすることが望ましい。また、電解液に溶かしたモノマーを架橋して得られる高分子固体電解質を用いた電池においても、従来の方法ではその電極として、活物質と必要に応じ導電助剤と、モノマーとを含んだ電解液を混合して印刷後、架橋硬化した電極を用いてきた。この場合も架橋方法として前記の3種類の方法が考えられるが、紫外線照射方法では電極組成物の厚みがある程度以上になると活物質等の粉体に紫外線が遮られ、内部では硬化が起こらないという問題があった。電極の硬化のためには、より透過力の強い電子線または加熱が一般に用いられてきたが、これらには前記のような問題を解消することができなかった。そこで、架橋硬化型以外の高分子固体電解質を用いて電極を作成し、別個に作成した電解液に溶かしたモノマーを架橋して得られる高分子固体電解質膜をセパレーターとして組み合わせることも可能であるが、この場合、性質の異なる高分子電解質を接合させる必要が生じ、二層の間の良好な界面の形成が困難であるという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述の問題に鑑みなされたものであり、簡易な構造で安価な、高信頼性のリチウム電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するため、光重合による架橋を応用した電極組成及びその作成方法を鋭意研究した結果、ポリエチレンオキシド（PEO）を用いて、予め電極材ベースフィルムを作成し、その上にモノマーを含んだ電解液を塗布し一定時間後、光照射をすることが有効であることを見出し、本発明を完成させた。

【0007】すなわち、本発明によれば、正極、負極、および高分子固体電解質を備えたリチウム電池において、正極および負極の少なくとも一方が、ポリエチレンオキシド（PEO）および活物質を含むベースフィルムに、光重合性モノマーを含んだ電解液を塗布し含浸させた後、光を照射して、光重合性モノマーを重合させてなる複合電極であることを特徴とするリチウム電池が提供される。

【0008】また、その好ましい態様として、前記ベースフィルムが、前記PEOおよび活物質に加えて、さら

にリチウム塩および有機溶媒からなる電解液を含有するものであることを特徴とするリチウム電池が提供される。

【0009】さらに、その好ましい態様として、前記光重合性モノマーが、エチレンオキシド鎖を有するポリエーテルのアクリレートまたはメタクリレートであることを特徴とするリチウム電池が提供される。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。本発明のリチウム電池は、正極および負極の少なくとも一方が、特定のベースフィルムに光重合性モノマーを含んだ電解液を塗布し、含浸させた後、光を照射して、そのモノマーを硬化させてなる複合電極であることを特徴とする。以下その複合電極の構成要素について具体的に説明する。

【0011】1. ベースフィルム

本発明に用いられるベースフィルムとしては、ポリエチレンオキシド(PEO)および活物質を含むものであれば特に制限はない。ここで活物質とは、正極活物質又は負極活物質を意味する。ポリオキシエチレンオキシドの分子量は、 $10^5 \sim 10^7$ のものがフィルムの製膜性及び強度の点で好ましい。なお、必要に応じ、アセチレンブラック、グラファイト等の導電助剤を加えてもよい。

【0012】また、ベースフィルムには、予めリチウム塩および有機溶媒からなる電解液を含有させることが好ましい。このリチウム塩としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 等を、また有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、 γ -ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。これらは単独でも二種以上を混合したものであってもよ

い。

【0013】このベースフィルムは、前記活物質に、必要に応じ、導電助剤を加えた粉体に、好ましくはリチウム塩および有機溶媒からなる電解液を含んだPEOを加え、さらに印刷のために揮発性の有機溶剤、たとえばアセトニトリル等を加えて得た混合スラリーを、好ましくは直接極板金属にスクリーン印刷またはドクターブレード法等により印刷し、印刷のための有機溶剤を乾燥させて作成することができる。なお、ベースフィルム作成時にリチウム塩および有機溶媒、すなわち電解液を含ませないでPEOのみで一次形成し、後工程である光重合性モノマーを含んだ電解液塗布時に電解液を含浸させることも可能ではあるが、後工程ですべて含浸させるとPEOの膨潤により活物質等の粉体間の接合が不完全となったり、十分に電極内部までの電解液が浸透しにくいという問題が生ずる。そのためベースフィルムは、前記のような工程で得られる、電解液を含んだゲル状PEOを分散させた形態としたものの方が好ましい。

【0014】2. 光重合性モノマー

本発明に用いられる光重合性モノマーとしては、可視光、紫外線等によって重合し得るものであれば特に制限はないが、たとえば紫外線重合性のエチレンオキシド鎖を含んだポリエーテルのアクリレートまたはメタクリレートが、良好な電解質を与え、かつベースフィルムのPEOとの整合性も良いため好ましい。さらに好ましくはポリエーテルの三官能性以上の多官能性アクリレートまたはメタクリレートが十分な強度を与えるため、特に好ましい。

【0015】具体的には、下記式(1)～(6)に示すイオン伝導性高分子化合物を挙げることができる。

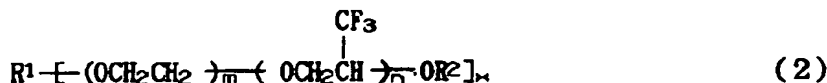
【0016】

【化1】



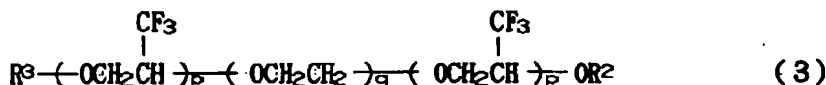
【0017】

【化2】



【0018】

【化3】



【0019】

【化4】



【0020】

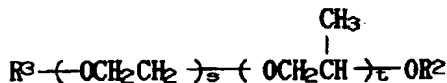
【化5】



(5)

【0021】

【化6】



(6)

【0022】(式(1)～(6)中、 R^1 は炭素数1～16の置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、 R^2 、 R^3 はアクリロイル基またはメタクリロイル基、 m 、 n 、 p 、 q 、 s および t は1以上の整数、並びに x は3～8の整数をそれぞれ示す。)

【0023】3. 電解液

本発明に用いられる電解液としては特に制限はないが、たとえば一般にリチウム電池用に検討または使用されているもの、すなわち、前述のリチウム塩、例えば $LiCO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 等を、有機溶媒、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、γ-ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド等の単独または二種以上に溶かしたものを挙げることができる。

【0024】前記光重合性モノマーを含んだ電解液中の、モノマー濃度は、高いほど硬化後の機械的強度は得られるが、逆に電導度は低下して電池特性が悪くなるので、10重量%から50重量%の範囲が好ましい。10重量%未満であると硬化後のフィルムの強度が不足し、50重量%を超えると十分な電導度が得られない。

【0025】また、光重合性モノマーを含んだ電解液には、光照射による硬化を容易にするため、光重合開始剤を添加することが好ましい。一般にこの開始剤は不安定なものが多く、添加量が多いと電池特性に悪影響を及ぼすので、全体の溶液に対して0.1～1.0重量%が好ましい。この電解液のベースフィルムへの塗布、含浸方法については、特に制限はないが、たとえばドクターブレード法を好適に用いることができる。

【0026】この場合モノマー溶液は、塗布後、電極材料を結着させているPEOに含浸、拡散し、電極内で組成の傾斜を持った状態で光により硬化させられるので、界面は良好なものが得られる。またモノマーが拡散するのは上部に限られるため光照射による未硬化が問題となることはない。かつ、予めベースフィルムが形成されているため、全体の強度的にも問題はない複合電極が形成される。このようにして得られた複合電極によって前記課題が解決された電池を提供することができる。

【0027】4. 光照射

本発明における光照射については特に制限はなく、通常の露光装置、たとえば紫外線露光装置を用いることができる。一般に酸素分子の存在は光重合を阻害するので、十分な硬化を得るためにはモノマー溶液の表面を透光性

のもので覆うか、真空中、または不活性雰囲気下で行なうことが好ましい。作業性、電解液の揮発を考慮すると、不活性雰囲気下の露光が特に好ましい。

【0028】本発明に用いられる複合電極は、リチウム電池の正極および負極のいずれにも適用することができる。負極にリチウム金属を使用する場合には、正極だけにこの複合電極を適用して電池を作成することができる。また、負極に炭素材料等の粉体の活物質を使用する場合には、正極および負極共にこの複合電極を適用することが好ましい。正極活物質については特に制限はなく、たとえば、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiCo_{0.92}Sn_{0.08}O_2$ 、 $LiCo_{1-x}Ni_xO_2$ 、 V_6O_{13} など、リチウム電池用として汎用されている正極活物質を用いることができる。

【0029】高分子固体電解質を用いたリチウム電池においては、通常固体電解質自身が兼ねたセパレーター層を、正極、負極間を電子伝導的に絶縁するために、電極間に形成する必要がある。本発明のリチウム電池の場合には、上記と同様のモノマー溶液を光硬化たとえば紫外線硬化して独立に得られた高分子固体電解質フィルムをセパレーターとして使用することができ、また例えば複合電極上にさらに直接モノマー溶液を塗布硬化させてセパレーターとしたり、複合電極作成時にモノマー塗布量を多くして硬化させ塗布面表層をセパレーター層とする等の手法により形成してもよい。いずれの方法でも簡便かつ安価にリチウム電池を作成することができる。なお、この場合、モノマー溶液はリチウム塩および有機溶媒からなる電解液等を含んだものであることは上記のとおりである。

【0030】

【実施例】以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。正極用ベースフィルムは、コバルト酸リチウム $LiCoO_2$ 76重量部、アセチレンブラック8.4重量部、および平均分子量 4×10^6 のPEO3.1重量部を混合したものに、体積比率50:50のEC/PCの混合溶媒に1M/lの $LiPF_6$ を溶かした電解液12.5重量部およびアセトニトリル65重量部を加え攪拌して得た混合物を、アルミニウム極板上に印刷し、アセトニトリルを乾燥した後、極板ごと約200kg/cm²でプレスして作成した。モノマー溶液は、それぞれ溶液全体に対して、下記式(7)に示す三官能性エチレンオキシドのアクリレート(分子量約1,600)を14.5重量%、前記電解液80重量%、および重合開始剤としてのメチルベンゾイルホルメート0.5

重量%を混合溶解して得た。この溶液を前記のベースフィルム上に塗布して、約15分放置後、高圧水銀灯により窒素雰囲気下で約10 J/cm²のエネルギー量の紫外線を照射して正極複合電極を得た。銅箔極板上にリチウム金属を圧着して負極とし、セパレータとして前記モノマー溶液を無蛍光ガラスに挟んで約8 J/cm²のエネルギー量の紫外線を照射し、架橋させて得たフィルムを用いて、正極複合電極と組み合わせて平板型電池(約

3×4 cm)を作成した。この電池を25℃、0.5 mAで4.2 Vまで充電後、同じく0.5 mAで3.0 Vまで放電を繰り返す所謂充放電試験を行なった結果を図1に示す。この図から良好な充放電特性が得られていることがわかる。

【0031】

【化7】



(7)

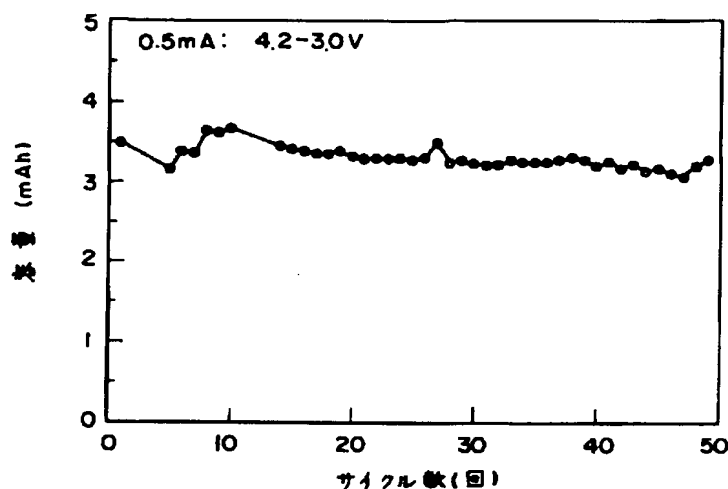
【0032】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によって、簡易な構造で安価な、高信頼性のリチウム電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例で得られたリチウム電池の充放電特性を示す説明図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

H01M 10/40

識別記号

庁内整理番号

FI

H01M 10/40

技術表示箇所

B